

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-323387

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 2 F 3/28

識別記号

Z A B

府内整理番号

F I

C 0 2 F 3/28

技術表示箇所

Z A B Z

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全3頁)

(21)出願番号 特願平7-160078

(22)出願日 平成7年(1995)6月2日

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72)発明者 依田 元之

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72)発明者 西村 純介

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 嫌気性処理方法

(57)【要約】

【目的】 有機性排水を嫌気性処理する際に生成する硫化水素を直ちに除去し、従来のようなバイオガスのための脱硫装置を必要とせず、維持管理が容易で低コストの嫌気性処理方法を提示する。

【構成】 有機性排水に鉄塩を添加して、嫌気性処理を行い、生成した硫化水素を汚泥に付着させて除去する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】有機性排水に、排水中に含まれるイオウ化合物と等モル以上の鉄イオンを添加して、嫌気性処理を行うことを特徴とする有機性廃水の嫌気性処理方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硫酸、亜硫酸イオン等のイオウ化合物を少量含有する有機性排水の嫌気的生物処理方法に関するものである。特に、嫌気性処理において発生するバイオガス中の硫化水素を簡易に低減することができる生物処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】下水、し尿、産業排水等の有機性排水の処理方法として、嫌気性生物処理が行われている。この嫌気性処理は有機物を含む排水を嫌気性菌（汚泥）と接触させ炭酸ガス、メタンガスまで分解するものであり、バイオガスが発生する。バイオガス中にはメタン、炭酸ガスのほかに、排水中のイオウ化合物に起因して硫化水素が含まれている。このようなバイオガスは、通常エネルギー回収の目的でボイラ、焼却炉の燃料として有効利用される場合が多いが、焼却装置等の腐食防止のため、大気汚染防止のためバイオガス中の硫化水素の除去（脱硫）が不可欠である。従来バイオガスの脱硫方法として、ガスを酸化鉄と接触させて硫化水素を固定する乾式法、ガスをアルカリ吸収液と接触させる湿式法などがある。

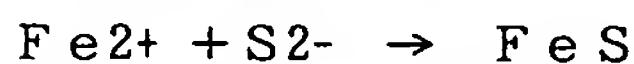
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の脱硫方法では脱硫のための装置を嫌気性処理装置とは別途に設ける必要があったり、乾式法では廃棄物がでる、充填剤の交換が大変などの問題が、湿式法では高コストという問題点があった。本発明はこうした問題点を解決するもので、硫化水素を発生させずに、低コストで維持管理の容易な嫌気性処理方法を提供する。

## 【0004】



生成した硫化水素は添加された鉄イオンと速やかに反応して硫化鉄を生じる。



生成した硫化鉄は汚泥に付着し、系内に保持されてバイオガス中に硫化水素が移行することはない。硫化鉄を付着した汚泥は、任意の時期に余剰汚泥として反応槽から排出される。このようにして嫌気性処理の際に発生するバイオガスには硫化水素の含有量が著しく低減されており、バイオガスを有効利用しても腐食等の問題を軽減できる。

【0007】本発明においては添加する鉄イオンと排水由来のS濃度との比(Fe/S)が大きければ大きいほど、反応槽の水中に残留する硫化水素濃度は低くなり、処理ガス中の硫化水素濃度として20~30 ppm程度

\* 【課題を解決するための手段】本発明は、有機性排水に、排水中に含まれるイオウ化合物と等モル以上の鉄イオンを添加して、嫌気性処理を行うことを特徴とする有機性廃水の嫌気性処理方法である。本発明において嫌気性処理とは、被処理物である有機性物質を含む排水を嫌気状態に保ち、嫌気性微生物の作用を利用して有機物を酸生成反応およびメタン生成反応を経て分解する操作であり、有機性物質の全体を投入して消化させる嫌気性消化と、固体物を除去して溶解性有機物を嫌気性処理するUASB法（上向流スラッジブランケット法）、流動床法、固定床法などの高負荷嫌気性処理とが一般的である。また、嫌気性処理は酸生成反応とメタン生成反応とを一つの嫌気性反応槽で行う一相方式でも、両反応を別々の反応槽で行う二相方式でもよい。

【0005】嫌気性処理の対象となる有機性排水は、例えば下水、し尿、産業排水等の排水であり、硫酸イオン、亜硫酸イオン等のイオウ化合物を少量含有する排水である。好ましくは、イオウ化合物の量はSとして40 mg/L以下がよい。このような排水を嫌気性処理するに際し、排水に鉄イオンを添加する。鉄イオンとしては水中において鉄イオンを解離する鉄化合物であればよく、例えば塩化第一鉄、塩化第二鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄等の鉄塩が使用できる。鉄塩は嫌気性反応槽に流入する原水、好ましくはメタン発酵槽の入り口に添加するのがよい。鉄塩の添加量は排水中の硫酸、亜硫酸等のイオウと等モル以上、好ましくは1.2~2倍量が望ましい。例えば、UASB法などの高負荷嫌気性処理の対象となるような排水中に、硫酸、亜硫酸がSとして10~20 mg/L程度含まれている場合、添加に必要なFe濃度は17~35 mg/L以上となる。鉄塩が添加された排水は通常通り嫌気性処理される。

【0006】嫌気性処理を行うと、有機物は嫌気性菌の作用により、酸生成、メタン生成の反応が生じ分解されるが、この際、硫酸イオン等は以下の反応式に従って、硫酸塩還元細菌によって硫化水素に還元される。

$$\text{CO}_2 + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$$

以下とすることは比較的容易である。しかし、処理ガス中の硫化水素をさらに低下させて高純度のガスを得ようとする場合は、処理ガスを水、またはアルカリを溶解させた水で洗浄し、その洗浄液をメタン生成反応槽の原水に循環させることにより、ガス相に出て行く硫化水素を効率的に捕捉することができる。この場合、アルカリ剤を洗浄液に使用すると、若干設備および薬剤コストは高くなるが、従来技術によって高純度ガスを得ようとすれば、アルカリ剤量は著しく多量となるため、本発明の方がはるかに経済的である。なお、鉄塩の添加量は通常、原水中の硫酸および亜硫酸濃度の上限値に基づき、等モル以上添加するが、発生するガス中の硫化水素濃度を硫化水素センサー等で検出し、検出量に応じて添加する鉄塩供給ポンプの流量を変化させて、安定した除去性能を

以下とすることは比較的容易である。しかし、処理ガス中の硫化水素をさらに低下させて高純度のガスを得ようとする場合は、処理ガスを水、またはアルカリを溶解させた水で洗浄し、その洗浄液をメタン生成反応槽の原水に循環させることにより、ガス相に出て行く硫化水素を効率的に捕捉することができる。この場合、アルカリ剤を洗浄液に使用すると、若干設備および薬剤コストは高くなるが、従来技術によって高純度ガスを得ようとすれば、アルカリ剤量は著しく多量となるため、本発明の方がはるかに経済的である。なお、鉄塩の添加量は通常、原水中の硫酸および亜硫酸濃度の上限値に基づき、等モル以上添加するが、発生するガス中の硫化水素濃度を硫化水素センサー等で検出し、検出量に応じて添加する鉄塩供給ポンプの流量を変化させて、安定した除去性能を

得ることもできる。

【0008】本発明は、特にUASBなどの高負荷嫌気処理方式が適用されるビール排水、ポテト加工排水など比較的硫化物イオン濃度が低い(Sとして40mg/L以下)場合において効果的、経済的であり、ガス処理としての脱硫装置なしでボイラ等の燃焼装置に悪影響を及ぼすことなく燃焼可能である。また、排水中のイオウ化合物が多量に含まれる場合は、汚泥中の硫化鉄の割合が次第に多くなり、反応槽の菌の保持量が減少して生物処理が十分に進まなくなる恐れが生ずる。

#### 【0009】

【実施例】容量9L(直径10cm、高さ約100cm)のUASBメタン生成槽および容量2.5Lの酸生成槽から成る実験装置を用いて、発生硫化水素濃度に及ぼす鉄塩濃度の影響を調べた。基質はグルコース+エタノール(CODcrとして3:1で混合)で、N(窒素)、P(磷)をCODcr:N:Pとして1000:\*

	Fe <sup>3+</sup>	ガス中の平均H <sub>2</sub> S
Run-1	-	860 ppm
Run-2	3mg/L	310 ppm
Run-3	10mg/L	25 ppm

上記結果からも明らかなように、硫酸に対し等モル以上の鉄イオンを存在させることにより、ガス中への硫化水素の移行が抑制されることが分かる。

#### 【0010】

【発明の効果】本発明によれば、脱硫のための設備が不要となり、そのため維持管理も薬剤添加だけであるので容易となり、脱硫コストも著しく低減できる。また、従

\*10:2になるように塩化アンモニウム、リン酸一カリウムを加え、さらにCODcrが約4000mg/Lとなるように水道水で希釈した。実験装置は、摂氏30度の恒温室内に設置して、pHは酸生成槽内を6.2となるように25%のNaOHを添加した。槽内にはビール排水を処理している実装置からグラニュール汚泥を約3L(VSS:45000mg/L)を採取して充填し、運転CODcr負荷を8kg/m<sup>3</sup>/d程度で連続運転した。水道水で希釈した合成排水中にはおよそ3~5mg/L(Sとして)の硫酸イオンが含まれており、これに対して等モルのFe<sup>3+</sup>は5.2~8.7mg/Lとなる。実験では、Run-1(比較例)は無添加、Run-2(比較例)ではFeを3mg/L、Run-3(実施例)では10mg/Lとなるように塩化第二鉄を添加して、発生ガス中の硫化水素濃度を調べた。結果は次の通りであった。

来の脱硫では生物反応後のバイオガスを処理するので、生物反応で生成した硫化水素が生物に対し活性阻害を起こす恐れがあるが、本発明では生成した硫化水素は鉄イオンと反応して無害化されるので、その恐れはない。さらに、UASB法に適用した場合、グラニュール中にFeSが析出して、UASBの欠点とされる汚泥の沈降性が改善される。